



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0013271
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 04일
Date of Application MAR 04, 2003

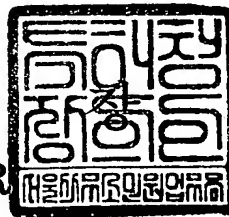
출원인 : 한국과학기술연구원 외 1명
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, et al.



2003 년 08 월 04 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020030013271

출력 일자: 2003/8/9

【서지사항】

【서류명】	출원인 변경 신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.14
【구명의인】	
【명칭】	주식회사 덴키스트
【출원인코드】	1-2000-048479-0
【사건과의 관계】	출원인
【신명의인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	주성민
【대리인코드】	9-1998-000517-7
【포괄위임등록번호】	1999-023588-9
【대리인】	
【성명】	장수길
【대리인코드】	9-1998-000482-8
【포괄위임등록번호】	1999-023587-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0013271
【출원일자】	2003.03.04
【심사청구일자】	2003.03.04
【발명의 명칭】	광중합성 치과용 점착제 조성물
【변경원인】	일부양도
【취지】	특허법 제38조제4항·실용신안법 제20조·의장법 제24조 및 상표법 제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다. 대리인 주성민 (인) 대리인 장수길 (인)
【수수료】	13,000 원
【첨부서류】	1. 양도증_1통 2.인감증명서_1통

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.27
【제출인】	
【명칭】	주식회사 덴키스트
【출원인코드】	1-2000-048479-0
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	주성민
【대리인코드】	9-1998-000517-7
【대리인】	
【성명】	장수길
【대리인코드】	9-1998-000482-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0013271
【출원일자】	2003.03.04
【심사청구일자】	2003.03.04
【발명의 명칭】	광중합성 치과용 접착제 조성물
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-03-0075461-66
【접수일자】	2003.03.04
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한동근
【성명의 영문표기】	HAN, Dong Keun
【주민등록번호】	600618-1652923



1020030013271

출력 일자: 2003/8/8

【우편번호】	139-908
【주소】	서울특별시 노원구 상계동 694 임광아파트 1동 701호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백규현
【성명의 영문표기】	BAEK, Kyu Hyun
【주민등록번호】	720206-1047412
【우편번호】	412-722
【주소】	경기도 고양시 덕양구 행신동 햇빛마을 2416-901
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박상순
【성명의 영문표기】	PARK, Sang Soon
【주민등록번호】	610518-1029413
【우편번호】	137-049
【주소】	서울특별시 서초구 반포본동 1057 반포주공아파트 18-501
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박광수
【성명의 영문표기】	PARK, Kwang Soo
【주민등록번호】	630723-1566511
【우편번호】	139-200
【주소】	서울특별시 노원구 상계동 656 주공아파트 1112동 408호
【국적】	KR
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인 주성민 (인) 대리인 장수길 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류[사유서]_1통

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	1630
【제출일자】	2003.03.04
【국제특허분류】	A61K
【발명의 명칭】	광중합성 치과용 접착제 조성물
【발명의 영문명칭】	Light-Curing Dental Adhesive Compositions
【출원인】	
【명칭】	주식회사 덴키스트
【출원인코드】	1-2000-048479-0
【대리인】	
【성명】	주성민
【대리인코드】	9-1998-000517-7
【대리인】	
【성명】	장수길
【대리인코드】	9-1998-000482-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한동근
【성명의 영문표기】	HAN,Dong Keun
【주민등록번호】	600618-1652923
【우편번호】	139-908
【주소】	서울특별시 노원구 상계동 694 임광아파트 1동 701호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백규현
【성명의 영문표기】	BAEK,Kyu Hyun
【주민등록번호】	720206-1047412
【우편번호】	412-722
【주소】	경기도 고양시 덕양구 행신동 햇빛마을 2416-901
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

박광수

【성명의 영문표기】

PARK, Kwang Soo

【주민등록번호】

630723-1566511

【우편번호】

139-200

【주소】

서울특별시 노원구 상계동 656 주공아파트 1112동 408호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

주성민 (인) 대리인

장수길 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

3 면 3,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

8 항 365,000 원

【합계】

397,000 원

【감면사유】

소기업 (70%감면)

【감면후 수수료】

119,100 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통 3. 소기업임을 증명하는 서류[사업자등록증 사본]_1통 4. 소기업임을 증명하는 서류[원천징수이행상황신고서]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 치과용 접착제 조성물에 관한 것으로, 생체와 조성물의 내수성, 강도, 접착, 색조 및 저장 안정성에 영향을 미치는 일정 온도 범위 및 습윤 범위 내에서 경화성이 우수한 치과용 접착성 조성물에 관한 것이다. 구체적으로 복합레진과 치아와의 접착성을 향상시키는 기존의 제품인 2,2-비스(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA)에, 이 Bis-GMA 분자 중의 히드록시기 (-OH)의 수소원자를 메타크릴레이트기로 치환한 멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머를 혼합한 프리폴리머 혼합물을 기재로 하고, 접착 단량체, 친수성 단량체, 광개시제 및 환원제, 희석용매를 함유하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 조성물은 Bis-GMA를 포함하는 종래의 것보다 법랑질 및 상아질에 접착효과가 좋을 뿐만 아니라 우수한 물리적 특성을 보이고 시술을 간편하게 하는 효과를 나타낸다.

【색인어】

치과용 접착제, 다관능성 프리폴리머 혼합물, 접착 단량체, 친수성 단량체, 광경화성, 법랑질 접착, 상아질 접착

【명세서】

【발명의 명칭】

광중합성 치과용 접착제 조성물{Light-Curing Dental Adhesive Compositions}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 구강에 적용되며 물리적 기계적 특성이 향상되어 시술후 장기간 유지되는 광중합성 치과용 접착제 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 종래의 치과용 접착제 조성물의 기재 프리폴리머로 사용되고 있는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(이하 "Bis-GMA"라 칭함)와 Bis-GMA의 분자 중에 존재하는 히드록시기(-OH)의 수소 원자를 메타크릴레이트로 치환한 다관능성 프리폴리머를 혼합한 다관능성 프리폴리머 혼합물을 기재로 하고 소수성과 친수성을 동시에 갖는 접착 단량체, 친수성 단량체, 광개시제 시스템 및 희석용매를 포함하는 새로운 광중합성 치과용 접착제 조성물에 관한 것이다.
- <2> 치과용 접착제의 성능을 좌우하는 것은 접착제를 구성하는 물질과 광개시제 시스템, 희석용매이다. 일반적으로 치질의 접착은 크게 법랑질(enamel)과 상아질(dentin) 접착으로 구분된다.
- <3> 먼저 법랑질 접착에 있어서 법랑질은 산부식에 의해 윤택한 표면을 거친 표면으로 변화시켜 모세관 현상을 용이하게 하여 치과 수복용 재료의 미세공간 침투를 가능하게 하여 유지력이 월등히 좋아지는 결과를 얻었으며, 법랑질 접착제 성분으로 Bis-GMA가 개

발되어 주로 사용되었고 Bis-GMA의 우수한 강도 및 장점은 미국특허 제4,102,856호, 제 4,131,729호 등에서 그 예를 찾아볼 수 있다. 그러나 Bis-GMA는 점성이 높은 소수성이어서 친수성이 높은 히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 뿐만 아니라 점도를 낮추기 위한 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)를 희석하여 사용하는 문제점을 갖고 있다.

<4> 또한 상아질 접착에 있어서, 범랑질은 생활력이 없는 조직이지만 상아질은 해부학적, 조직학적으로 치수의 연장으로 보는 견해가 우세하며 따라서 상아질에 적용되는 물질은 생물학적으로 유해 작용이 없어야 하고 치아의 생물학적 안정성에도 위협이 되어서는 안 된다. 범랑질은 중량 기준으로 96%의 칼슘염으로 구성되나 상아질은 중량 기준으로 70%의 무기질 인회석으로 구성되며 수분함량은 범랑질이 부피 기준으로 4%인데 비해 상아질은 부피 기준으로 22%나 된다. 이러한 구조적 차이가 상아질 접착에 많은 영향을 주어 상아질 접착을 어렵게 하는 원인이 된다. 친수성이 강한 프라이머와 친수성과 소수성을 모두 가진 접착 단량체를 사용하면 접착강도가 높아지다는 사실이 입증된 이래로 여러 가지 화합물이 제시되고 있다.

<5> 일본 특허공고 JP-B 53-33687 및 JP-B 54-10986에는 α -디케톤 및 아민 등의 카보닐 화합물로 이루어진 조성물이 제안되어 있으나 내수성, 접착강도가 불충분하다. JP-A 56-120610에는 산기, α -디케톤 및 방향족 설파네이트를 갖는 비닐 단량체로 이루어진 광경화성 조성물이 제안되었으나 접착내구성의 문제가 있고, JP-B 61-3684에는 카르복실 무수물, 유기 과산화물, 아민 및 방향족 설파네이트를 함유

한 단량체로 된 조성물이 제안되었으나 접착강도가 불충분하다. 그 후에 다시 카르복실산 함유 단량체, 포스페이트계 접착 단량체가 제안되어 색조 안정성 및 개선된 접착 강도를 갖는 조성물이 제안되어 사용되고 있다.

<6> 치과용 접착제의 기능을 충분히 발휘하기 위해서는 광개시제 시스템이 중요한데 인체에 무해한 가시광선 영역에서 광원에 노출되면 광개시제와 환원제가 라디칼을 형성시키고, 생성된 라디칼이 단량체의 중합반응을 개시하여 경화하는 원리를 이용한다. 중합반응은 주로 α -디케톤계의 지방족 및 방향족 카르보닐 화합물의 광개시제와 3급 아민계 환원제(촉매)를 사용하여 파장 400-500 nm 영역의 가시광선에 의해서 일어난다.

<7> 치과용 접착제를 구성하는 조성물이 중요하듯이 이런 물질들이 치아의 조직 내에 조성물 확산을 촉진시키는 희석용매의 역할이 중요하다. 희석용매는 치과용 접착제 조성을 쉽게 용해시키고 치아에 함유된 물과 쉽게 혼합되고, 점차로 증발함에 따라 치아의 물이 조금씩 경계면으로부터 제거되고, 접착제 조성물이 조직의 구석까지 조금씩 들어가 흡수할 수 있는 역할을 해야 한다. JP-B 6-62688에 제안되어 있는 것처럼, 에탄올과 같은 수용성의 휘발성 유기용제로 이루어진 조성물이 제안되어 있지만 충분한 접착성능을 발휘한다고 할 수 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 따라서, 본 발명의 목적은 치아와 직접 접촉하여 종래의 Bis-GMA 기재의 치과용 접착제와 비교하여 다관능성 프리폴리머와 접착용 단량체 및 광개시제 시스템과 희석용매를 적절히 이용하여 물리적 및 기계적 물성과 접착특성이 향상된 광중합성 치과용 접착제의 조성물을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명의 다른 목적 및 이점은 후술하는 본 발명의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 일반적으로, Bis-GMA는 경화 후의 높은 강도 등 우수한 물리적 특성 때문에 종래에 치과 접착제용 프리폴리머로 가장 많이 사용되고 있다. Bis-GMA 분자는 두 개의 히드록시기를 갖고 있고, 또한 광중합을 할 수 있는 2개의 메타크릴레이트도 갖는 특성이 있지만 수분을 흡수하는 성질도 있어 물성의 저하를 가져오는 단점이 있다. 즉 중합된 레진이 수분 흡수에 의해 팽윤되면 경화된 고분자 내에서 결합력이 약해지고 입자가 이탈되어 강도나 마모 저항성과 같은 물리적 특성이 약해지는 원인을 제공하게 되며 세포독성을 유발할 수도 있다.

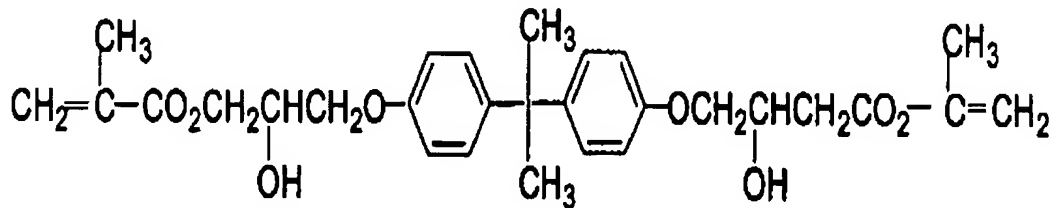
<11> 본 발명에서는 Bis-GMA 프리폴리머를 단독으로 사용하는 종래의 광중합성 치과용 접착제 재료에 있어서의 이러한 문제점을 개선하고자 예의 연구한 결과, Bis-GMA 분자 중에 존재하는 2개의 히드록시기 중 적어도 하나의 수소 원자를 메타크릴레이트로 치환하여 기존의 알려진 문제점을 제거할 수 있는 삼관능성 메타크릴레이트 프리폴리머 (Tri-GMA) 및(또는) 사관능성 메타크릴레이트 프리폴리머 (Tetra-GMA)를 Bis-GMA 프리폴리머에 혼합한 프리폴리머 혼합물을 기재로 하여 기존의 접착 단량체와 같이 사용하면, 사용이 편리한 광경화물의 물리적, 기계적 특성 및 중합 수축율을 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

<12> 따라서, 본 발명은 Tri-GMA 및(또는) Tetra-GMA를 Bis-GMA 프리폴리머에 혼합한 프리폴리머 혼합물다관능성 프리폴리머와 접착용 단량체, 광개시제 시스템 및 희석용매 등

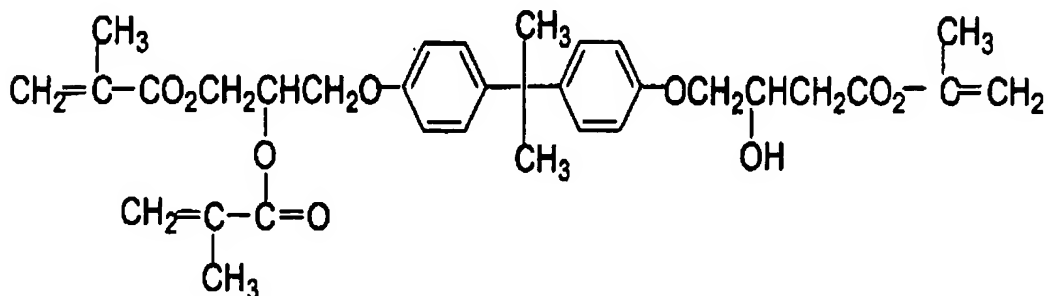
을 포함하는, 물리적 및 기계적 물성과 접착특성이 향상된 광중합성 치과용 접착제의 조성물에 관한 것이다.

- <13> 보다 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA)와 하기 화학식 2의 삼관능성 메타크릴레이트(Tri-GMA) 혼합물, Bis-GMA와 하기 화학식 3의 사관능성 메타크릴레이트(Tetra-GMA) 혼합물, 및 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1 내지 50 중량%의 프리폴리머 혼합물, 1 내지 40 중량%의 접착 단량체, 1 내지 10 중량%의 친수성 단량체, 0.1 내지 10 중량%의 광개시 시스템 및 10 내지 60 중량%의 회석용매를 포함하는 물리적, 기계적 및 접착특성이 우수한 치과용 접착제 조성물을 제공한다.

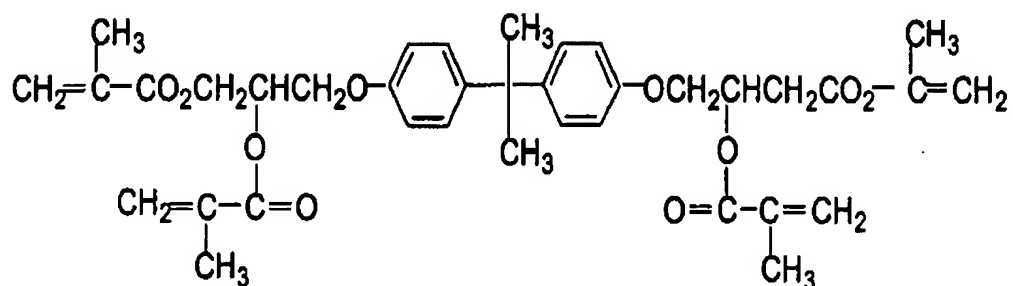
<14> 【화학식 1】



<15> 【화학식 2】



<16> 【화학식 3】



<17> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<18> 본 발명의 제1 실시양태에 따르면, 상기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA)와 상기 화학식 2의 Tri-GMA와의 프리폴리머 혼합물 1 내지 50 중량%, 접착 단량체 1 내지 40 중량%, 친수성 단량체 1 내지 10 중량%, 광개시제 0.1 내지 10 중량%, 희석용매 10 내지 60 중량%를 포함하는 치과용 접착제 조성물이 제공된다. 상기 본 발명의 제1 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 화학식 2의 Tri-GMA의 비는 중량비로 95:5 내지 5:95이다.

<19> 본 발명의 제2 실시양태에 따르면, 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 상기 화학식 3의 Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물 1 내지 50 중량%, 접착 단량체 1 내지 40 중량%, 친수성 단량체 1 내지 10 중량%, 광개시제 0.1 내지 10 중량%, 희석용매 10 내지 60 중량%를 포함하는 치과용 접착제 조성물이 제공된다. 상기 본 발명의 제2 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 화학식 3의 Tetra-GMA의 비는 중량비로 95:5 내지 5:95이다.

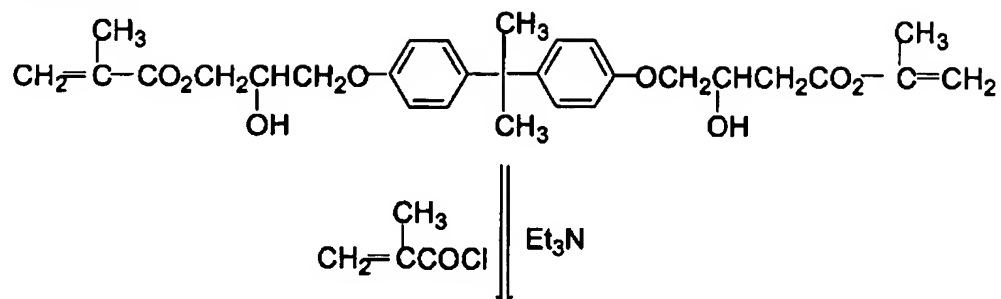
<20> 본 발명의 제3 실시 양태에 따르면, 상기 화학식 1의 Bis-GMA, 상기 화학식 2의 Tri-GMA 및 상기 화학식 3의 Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물 1 내지 50 중량%, 친수성 단량체 1 내지 10 중량%, 접착 단량체 1 내지 40 중량%, 친수성 단량체 1 내지 10 중량

%, 광개시제 0.1 내지 10 중량%, 희석용매 10 내지 60 중량%를 포함하는 치과용 접착제 조성물이 제공된다. 상기 본 발명의 제3 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA는 90 내지 5 중량%, 화학식 2의 Tri-GMA는 90 내지 5 중량%, 그리고 화학식 3의 Tetra-GMA는 90 내지 5 중량%이다.

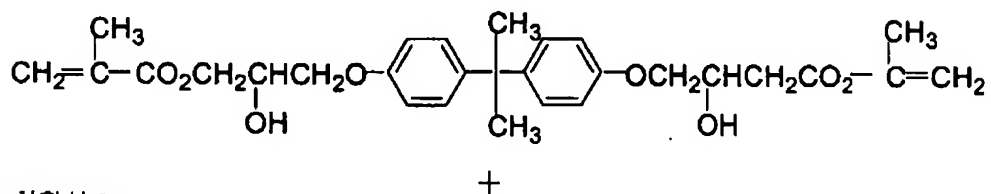
<21> 본 발명의 광중합성 치과용 접착제 조성물에서 기재한 프리폴리머 혼합물을 구성하는 상기 화학식 2의 Tri-GMA 및 상기 화학식 3의 Tetra-GMA 프리폴리머는 하기 반응식에 따라, 화학식 1의 Bis-GMA 분자중에 존재하는 2개의 히드록시기 중 적어도 하나의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환함으로써 합성할 수 있다. 즉 상기 Tri-GMA 및 Tetra-GMA는 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이, Bis-GMA를 유기 아민, 예를 들면 트리에틸아민의 존재 하에 메타크릴로일 클로라이드와 반응시켜 정량적으로 합성할 수 있다.

<22> 【반응식 1】

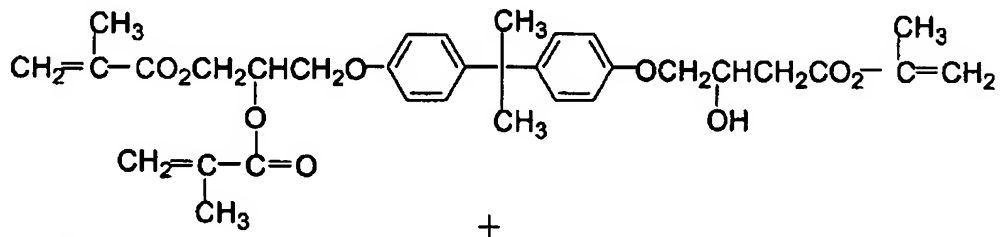
<화학식 1>



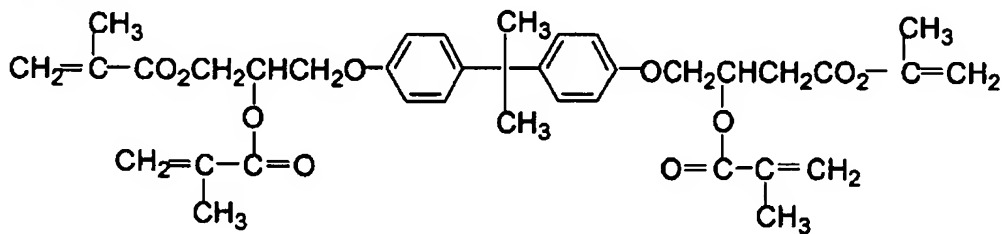
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



<23> 합성된 다관능성 프리폴리머 혼합물은 중량비 50:50의 에틸아세테이트와 n-헥산의 혼합액인 전개액을 사용한 컬럼을 통해서 Bis-GMA, Tri-GMA, Tetra-GMA를 각각 분리하였다. 본 발명에 따른 광중합성 치과용 접착제 조성물에 있어서, 프리폴리머 혼합물은 조

성물 총중량의 1 내지 50 중량%가 적합하다. 프리폴리머가 총중량의 1 중량% 미만이면 그 자체의 효과가 작고 50 중량% 이상이면 너무 점도가 높아질 수 있다.

<24> 본 발명의 조성물에서 치과 수복용 재료 뿐 아니라 치아와의 접착 강도를 동시에 향상시키기 위해서 접착 단량체가 사용되는데 주로 카르복실산과 그 유도체, 인산기, 술폰산기 등의 기능성기를 함유하고 있다.

<25> 분자내에 카르복실산이나 카르복실 무수물기를 갖는 단관능 중합성 단량체는, 예를 들어 모노카르복실산, 디카르복실산, 트리카르복실산, 테트라카르복실산, 폴리카르복실산 및 그들의 무수물이 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 화합물로서는 (메트)아크릴산, 말레인산, p-비닐벤조산, 11-(메트)아크릴옥시-1,1-운데칸디카르복실산, 1,4-디(메트)아크릴로일옥시에틸피로멜리트산, 6-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산, 4-(메트)아크릴로일옥시메틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-(메트)아크릴록시에틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-(메트)아크릴록시부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-[2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시]부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 2,3-비스(3,4-디카르복시벤조일록시)프로필(메트)아크릴레이트, 2-, 3- 또는 4-(메트)아크릴로일옥시벤조산, N-0-디(메트)아크릴로일옥시티로신, 0-(메트)아크릴로일옥시티로신, N-(메트)아크릴로일옥시티로신, N-(메트)아크릴로일옥시페닐알라닌, N-(메트)아크릴로일-p-아미노벤조산, N-(메트)아크릴로일-0-아미노벤조산, 글리시딜(메트)아크릴레이트와 N-페닐글리신 또는 N-톨릴글리신의 부가 생성물, 4-[(2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필)아미노]프탈산,

3- 또는 4-[N-메틸-N-2(-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시아미노]프탈산, (메트)아크릴로일아미노살리실산 및 (메트)아크릴로일옥시살리실산이 있다. 이들 중에서 11-메타크릴옥시-1,1-운데칸디카르복실산(MAC-10) 및 4-메타크릴로일옥시에틸트리멜리트산 (4-MET) 또는 그 무수물(4-META)이 더 바람직하다.

<26> 분자 내에 적어도 2개의 카르복실기를 가지며 접착 단량체로서 사용할 수 있는 다관능 중합성 단량체는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 피로멜리트산 2무수물(PMDM)의 첨가물, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 2몰 및 말레인산 무수물 또는 3,3,4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 무수물(BTDA) 또는 3,3,4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물의 (메트)아크릴레이트, 및 2-(3,4-디카르복실 벤조일록시) 1,3-디(메트)아크릴로일옥시프로판으로 예시되는 디카르복실산, 트리카르복실산, 테트라카르복실산 및 그들의 유도체를 들 수 있다.

<27> 분자 내에 적어도 1개 이상의 인산기를 갖는 중합성 단량체는, 예를 들어 2-(메트)아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 2- 및 3-(메트)아크릴로일옥시프로필 포스페이트, 4-(메트)아크릴로일옥시부틸 포스페이트, 6-(메트)아크릴로일옥시헥실 포스페이트, 8-(메트)아크릴로일옥시옥틸 포스페이트, 10-(메트)아크릴로일옥시데실 포스페이트, 12-(메트)아크릴로일옥시도데실 포스페이트, 비스{2-(메트)아크릴로일옥시에틸} 포스페이트, 비스{2-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐} 포스페이트, 비스{2-(메틸)아크릴로일옥시에틸 p-메톡시페닐} 포스페이트 등이 있다. 특히, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트, 10-메타크릴로일옥시데실 포스페이트와 비스-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트가 적합하다.

<28> 분자내에 술폰산기를 갖는 중합성 단량체는, 예를 들어 2-술포에틸(메트)아크릴레이트, 2- 또는 1-술포-1 또는 2-프로필(메트)아크릴레이트, 1- 또는 3-술포-2-부틸 (메

트)아크릴레이트, 3-브로모-2-술포-2-프로필(메트)아크릴레이트, 3-메톡시-1-술포-2-프로필(메트)아크릴레이트, 1,1-디메틸-2-술포에틸(메트)아크릴아미드 프로판술폰산 및 2-메틸-2-(메틸)아크릴아미드 프로판술폰산을 들 수 있다. 이들 중에서 2-메틸-2-메타크릴아미드 프로판술폰산이 더 바람직하다.

<29> 상기 접착성 단량체들은 단독으로 또는 조합해서 사용할 수 있으며 총 중량의 1 내지 40 중량%가 적합하다. 접착성 단량체가 총중량의 1 중량% 미만이면 그 자체의 효과가 작고 40 중량% 이상이면 오히려 물성이 떨어질 수 있다.

<30> 본 발명의 조성물에는 치아의 상태가 수분을 많이 함유함으로 수분 존재 하에 접착을 가능하게 하는 1 내지 10 중량%의 친수성 단량체가 사용되며 히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 히드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA)가 적합하다. 친수성 단량체가 총중량의 1 중량% 미만이면 그 자체의 효과가 작고 10 중량% 이상이면 너무 친수화되어 물리적 물성이 떨어질 수 있다.

<31> 본 발명의 치과용 접착제 조성물은 인체에 무해한 가시광선 영역의 광원에 노출되면 광개시제와 촉매가 라디칼(radical)을 형성시키고, 생성된 라디칼이 단량체의 중합반응을 개시하여 경화된다. 중합반응은 주로 α -디케톤계의 지방족 및 방향족 카르보닐 화합물 광개시제와 3급 아민계 환원제를 사용하여 파장 400-500 nm 영역의 가시광선에 의해 일어나게 된다. 광개시 시스템은 광개시제와 환원제로 이루어져 있으며, 광개시제로서는 캄포르퀴논(camphorquinone, CQ)이 바람직하고, 조성물 총중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%가 적합하다. 그리고 광여기된 CQ에 의해 수소를 빼앗기면 실제로 라디칼 중합을 개시하는 환원제로서는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트

(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA) 또는 에틸 p-디메틸 아미노벤조에이트

(ethyl p-dimethyl aminobenzoate, EDMAB) 등이 바람직하고, 조성물의 총중량 기준으로 0.05 내지 5 중량%가 적합하다. 본 발명에서 광개시제와 환원제의 사용량이 너무 적으면 중합속도가 너무 느려 치과 치료에 있어 불편을 야기 시킬 수 있고, 사용량이 너무 많으면 중합속도는 빠르나 거대 분자를 이루기 어려워 물성 저하를 일으키므로 적절한 양을 사용하는 것이 요구된다.

<32> 본 발명의 조성물에는 혼합물의 점도를 감소시키면서 휘발성이 강하여 치아의 수분 제거에 용이한 희석용매가 사용되며 에틸알콜, 아세톤, 물 등이 적합하며 총 중량의 10 내지 60 중량%를 함유하는 것이 바람직하다.

<33> 제조된 치과용 접착제의 물성은 하기 방법으로 평가하였다.

<34> 1) 광전환율

<35> 가시광선에 의한 광중합 효율은 적외선 흡수 분광법을 이용하여 평가하였다. 메타 크릴레이트 단량체의 전환율은 적외선 분광 분석에서 방향족환에 기인하는 1690 cm^{-1} 에서의 흡수띠의 면적을 기준으로 하여 지방족 이중 결합에 기인하는 1638 cm^{-1} 에서의 흡수띠의 면적 감소를 측정하여 계산하였다.

<36> 2) 중합수축율

<37> 원통 모양의 시편($6.0 \times 3.3\text{ mm}$)을 투명한 유리 주형에 넣은 후, 광조사기를 이용하여 경화시킨다. 경화 전후의 시료의 밀도를 비중병(picnometer)을 이용하여 측정한다.

<38> 3) 수분 흡수율과 용해도

<39> 치과용 접착제 조성물을 직경이 약 6 mm , 두께가 약 3 mm 인 시편으로 만들어 경화시킨 후, 경화된 시편의 중량을 측정하고, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 증류수에 담가 24시간 또는

48시간마다 꺼내어 표면의 수분을 제거하고 중량을 측정하여 다음 식에 따라서 수분 흡수율을 계산하였다.

$$\text{<40> 수분흡수율} = (\text{침수후의 중량} - \text{경화후 침수전의 중량}) / \text{경화후 침수전의 중량} \times 100$$

<41> 용해도는 시료를 물에서 꺼내 수분을 제거한 후 건조기에서 다시 건조시켜 일정한 무게를 나타낼 때 무게를 측정한 후 다음 식에 따라 용해도를 계산하였다.

$$\text{<42> 용해도(\%)} = (\text{경화후 침수전의 중량} - \text{침수후 완전건조된 시료의 중량}) / \text{경화후 침수전의 중량} \times 100$$

<43> 4) 방사선 투과성

<44> 직경 13 cm x 두께 2 mm의 시편을 제작한 후, 순도 99.9%의 두께 2 mm의 알루미늄 스텝 패널(aluminium step-panel)과 함께 방사선 필름 위에 놓고 65 \pm kvp, 0.05 sec, 15 mA로 방사선 조사한 후 현상하고 밀도계로 측정하여 비교하였다.

<45> 5) 접착강도

<46> 치아시편을 마이크로톰(microtome)으로 교합면에 평행하게 일정한 두께로 자른 후 여기에 레진을 함유한 튜브를 붙여서 Instron으로 접착강도를 측정한다.

<47> 6) 세포독성

<48> 치과용 접착제의 세포 독성은 한천 중층 평판법을 이용하여 그 정도를 비교하였다.

직경 10 mm x 두께 2 mm의 시편은 양성 대조군으로 폴리비닐클로라이드 [PVC, 응답율(response rate):3/4], 음성대조군으로 폴리에틸렌(PE)과 함께 실험하였다. 먼저, L-929 세포의 부유액과 이글(Eagle) 한천 배지를 이용하여 밀착시키도록 얹은 후, 37 $^{\circ}$ C, 5%

CO2 인큐베이터에서 24시간 배양시킨다. 시편의 탈색된 부위내에서 세포가 용해(lysis)된 비율을 구하고, 이것을 표 1에서와 같이 각각 구역 지수(zone index)와 용해 지수(lysis index)로 표시하여 이로부터 응답지수(response index, $RI = \text{zone index} / \text{lysis index}$)를 구한다. 표 2와 같이 RI의 수치로부터 세포 독성을 평가하며, 그 수치가 낮을수록 무독성임을 의미한다.

<49> 【표 1】

각 지수 수치의 정의

지수	정의
구역지수	
0	샘플아래 침투된 영역이 없음
1	샘플아래 한정된 영역에서 나타남
2	샘플로부터 확산된 면적 0.5cm 미만
3	샘플로부터 확산된 면적 1.0cm 미만
4	샘플로부터 확산된 면적 1.0cm 이상 전체 면적 미만
5	전체 면적에 나타난 경우
용해지수	
0	용해된 영역이 없음
1	20% 미만
2	20-40%
3	40-60%
4	60-80%
5	80% 이상

<50> 【표 2】

세포 독성 결과의 평가

스케일	응답지수(RI)	해석
0	0/0	세포 독성 없음
1	1/1	세포 독성 약함
2	2/2 내지 3/3	세포 독성 중간
3	4/4 내지 5/5	세포 독성 심함

<51> 이하, 본 발명의 실시예로서 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 단지 본 발명의 최선의 실시 형태를 예시하기 위하여 주어진 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<52> <실시예 1>

<53> 50 중량%의 Bis-GMA와 50 중량%의 Tri-GMA로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 광중합성 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 전체 중량에 대하여 상기 프리폴리머 혼합물 20 중량%, 접착 단량체 4-META 40 중량%, 친수성 단량체 HEMA 10 중량%, CQ 1 중량%, DMAEMA 1 중량%, 아세톤 28 중량%로 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<54> <실시예 2>

<55> Bis-GMA 75 중량%와 Tri-GMA 25 중량%로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 조성물 전체 중량에 대하여 상기 프리폴리머 혼합물을 10 중량%, 접착 단량체 10-메타크릴로일옥시데실 포스페이트 50 중량%, 친수성 단량체 HPMA 5 중량%, CQ 0.5 중량%, EDMAB 0.5 중량%, 에탄올 34 중량%로 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<56> <실시예 3>

<57> Bis-GMA 25 중량%와 Tri-GMA 75 중량%로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 조성물 전체 중량에 대하여 프리폴리머 혼합물 30 중량%, 접착 단량체 (2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트 : 비스(2-메타크릴로일옥시에틸) 포스페이트 = 50 : 50 중량%) 25 중량%, 친수성 단량체 HEMA 15 중량%, CQ

2 중량%, DMAEMA 2 중량%, 아세톤 26 중량%로 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<58> <실시예 4>

<59> 45 중량%의 Bis-GMA, 45 중량%의 Tri-GMA 및 10 중량%의 Tetra-GMA로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 조성물 전체 중량에 대하여 상기 프리폴리머 혼합물을 20 중량% 첨가하고 접착 단량체로 MAC-10 40%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 첨가하여 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<60> <실시예 5>

<61> Bis-GMA 50 중량%와 Tetra-GMA 50 중량%로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 조성물 전체 중량에 대하여 프리폴리머 혼합물을 30 중량% 첨가하고 접착 단량체로 2-메틸-2-메타크릴아미드 프로판술포산 25%를 사용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 첨가하여 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<62> <비교예 1>

<63> Bis-GMA 프리폴리머 자체만을 기질로 하는 치과용 접착제 조성물을 제조하기 위하여 조성물 전체 중량에 대하여 Bis-GMA 20 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 첨가하여 혼합하였다. 제조된 접착제 조성물의 물성은 표 3에 나타내었다.

<64> 【표 3】

접착제 조성물의 물성 결과

물성인자	실시예					비교예
	1	2	3	4	5	1
광전환율(%)	51	50	48	46	47	45
중합수축율(%)	2.1	2.5	2.4	2.4	2.1	6.5
수분 흡수율(%)	15	14	14	13	13	21
용해도($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	1.2	1.3	1.1	1.2	1.1	2.4
방사선투과성	0.33	0.33	0.32	0.30	0.30	0.21
상아질 접착강도(MPa)	32	29	31	30	30	22
세포독성(RI)	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	1/1

<65> 상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법에 따른 Bis-GMA와 Tri-GMA 및(또는) Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물은 Bis-GMA 자체만을 프리폴리머로 사용했을 때보다 히드록시기의 차단(blocking)에 의해서 중합 수축과 수분 흡수를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 낮은 점도로 인해 희석 용제의 사용을 줄이면서도 사용이 간편한 장점이 있고 가장 중요한 치아와의 접착강도도 높일 수 있다. 또한 Bis-GMA와 Tri-GMA 및(또는) Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물은 Tri-GMA, Tetra-GMA 자체만을 프리폴리머로 사용했을 때의 가장 큰 문제점인 치아와의 접착강도를 높일 수 있다. 특히 Bis-GMA와 Tri-GMA가 각각 50 중량%씩 혼합된 실시예 1의 치과용 접착제 조성물이 가장 우수한 물리적, 기계적 특성을 나타낼 뿐만 아니라 생체적합성이 더욱 향상된 치과용 접착제의 조성물을 제공하고 있다.

【발명의 효과】

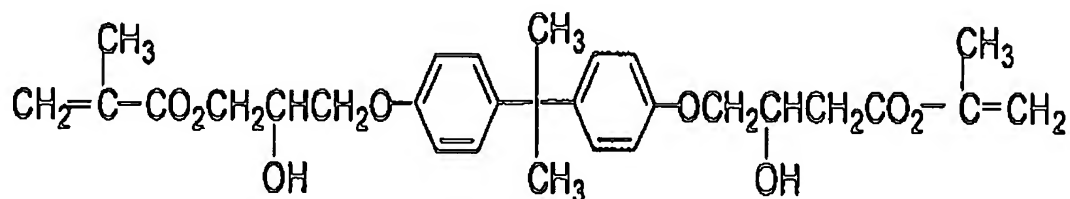
<66> 이와 같이, 본 발명에 따른 광중합성 치과용 접착제의 조성물은 광전환율, 중합수축율, 수분 흡수율과 용해도, 방사선 투과성, 접착강도 등의 물리적 및 기계적 특성이 우수하고 세포 독성도 거의 없다.

【특허청구범위】

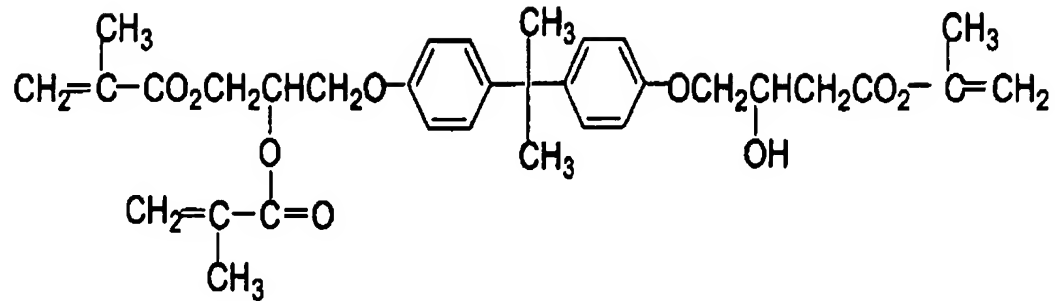
【청구항 1】

하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA)와 하기 화학식 2의 삼관능성 메타크릴레이트(Tri-GMA) 혼합물, Bis-GMA와 하기 화학식 3의 사관능성 메타크릴레이트 (Tetra-GMA) 혼합물, 및 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1 내지 50 중량%의 프리폴리머 혼합물, 1 내지 40 중량%의 접착 단량체, 1 내지 10 중량%의 친수성 단량체, 0.1 내지 10 중량%의 광개시 시스템 및 10 내지 60 중량%의 회석용매를 포함하는 물리적, 기계적 및 접착특성이 우수한 치과용 접착제 조성물.

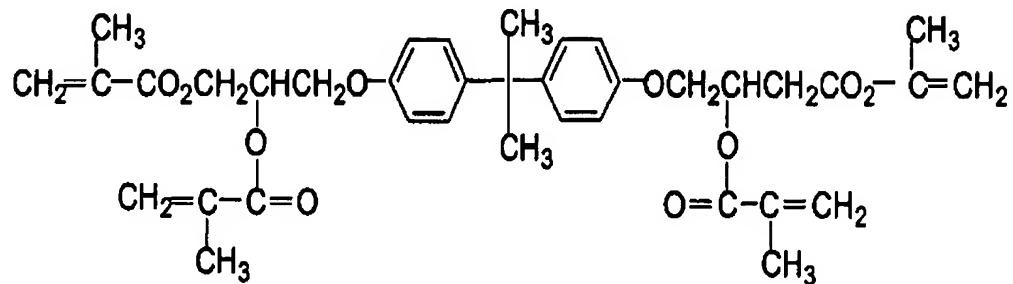
< 화학식 1 >



< 화학식 2 >



<화학식3>



【청구항 2】

제1항에 있어서, 프리폴리머 혼합물 중량 기준으로 95 내지 5 중량%의 Bis-GMA와 5 내지 95 중량%의 Tri-GMA의 프리폴리머 혼합물을 포함하는 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 프리폴리머 혼합물 중량 기준으로 95 내지 5 중량%의 Bis-GMA와 5 내지 95 중량%의 Tetra-GMA의 프리폴리머 혼합물을 포함하는 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 프리폴리머 혼합물 중량 기준으로 90 내지 5 중량%의 Bis-GMA, 90 내지 5 중량%의 Tri-GMA와 90 내지 5 중량%의 Tetra-GMA의 프리폴리머 혼합물을 포함하는 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 접착 단량체가 (메트)아크릴산, 말레인산, p-비닐벤조산, 11-(메트)아크릴록시-1,1-운데칸디카르복실산, 1,4-디(메트)아크릴로일옥시에틸피로멜리트산, 6-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산, 4-(메트)아크릴로일옥시메틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-(메트)아크릴록시에틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-(메트)아크릴록시부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-[2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시]부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 2,3-비스(3,4-디카르복시벤조일록시)프로필(메트)아크릴레이트, 2-, 3- 또는 4-(메트)아크릴로일옥시벤조산, N-O-디(메트)아크릴로일옥시티로신, O-(메트)아크릴로일옥시티로신, N-(메트)아크릴로일옥시티로신, N-(메트)아크릴로일옥시페닐알라닌, N-(메트)아크릴로일-p-아미노벤조산, N-(메트)아크릴로일-O-아미노벤조산, 글리시딜(메트)아크릴레이트와 N-페닐글리신 또는 N-톨릴글리신의 부가 생성물, 4-[(2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필)아미노]프탈산, 3- 또는 4-[N-메틸-N-2-(2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시아미노)프탈산, (메트)아크릴로일아미노살리실산 및 (메트)아크릴로일옥시살리실산, 3,3,4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 무수물(BTDA) 또는 3,3,4,4-디페닐테트라카르복실산 이무수물의 (메트)아크릴레이트 및 2-(3,4-디카르복시벤조일록시)1,3-디(메트)아크릴로일옥시프로판, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트, 2- 및 3-(메트)아크릴로일옥시프로필 포스페이트, 4-(메트)아크릴로일옥시



부틸 포스페이트, 6-(메트)아크릴로일옥시헥실 포스페이트, 8-(메트)아크릴로일옥시옥틸 포스페이트, 10-(메트)아크릴로일옥시데실 포스페이트, 12-(메트)아크릴로일옥시도데실 포스페이트, 비스{2-(메트)아크릴로일옥시에틸} 포스페이트, 비스{2-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐} 포스페이트, 비스{2-(메틸)아크릴로일옥시에틸 p-메톡시페닐} 포스페이트, 2-술포에틸(메트)아크릴레이트, 2- 또는 1-술포-1 또는 2-프로필(메트)아크릴레이트, 1- 또는 3-술포-2-부틸 (메트)아크릴레이트, 3-브로모-2-술포-2-프로필(메트)아크릴레이트, 3-메톡시-1-술포-2-프로필(메트)아크릴레이트, 1,1-디메틸-2-술포에틸(메트)아크릴아미드 프로판술포산 및 2-메틸-2-(메틸)아크릴아미드 프로판술포산, 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 친수성 단량체가 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 광개시제 시스템이 0.05 내지 5 중량%의 광개시제 및 0.05 내지 5 중량%의 환원제를 포함하고, 상기 광개시제가 캐퍼퀴논이고, 환원제가 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 또는 에틸 p-디메틸 아미노벤조에이트인 광중합성 치과용 접착제 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 희석용매가 물, 에틸알콜 및 아세톤으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 광중합성 치과용 접착제 조성물.